# (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



# 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 11. April 2002 (11.04.2002)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO~02/28811~~A1

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,

GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,

MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,

SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,

(51) Internationale Patentklassifikation?: C07C 67/03, 63/24, 69/52, C11C 3/04, 3/10

(74) Anwälte: SCHWARZ, Albin usw.; Wipplingerstrasse 32/22, A-1010 Wien (AT).

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/AT01/00320

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Oktober 2001 (05.10.2001)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: A 1699/2000 5. Oktober 2000 (05.10.2000) A'

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BDI ANLAGENBAU GESELLSCHAFT MBH [AT/AT]; Eduard-Ast-Strasse 1, A-8073 Feldkirchen (AT). (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### (71) Anmelder und

- (72) Erfinder: KONCAR, Michael [AT/AT]; Teichstrasse 9, A-8501 Lieboch (AT). MITTELBACH, Martin [AT/AT]; Am Blumenhang 27, A-8010 Graz (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÖSSLER, Helmut [AT/AT]; Stögersdorf 52, A-8562 Mooskirchen (AT). HAMMER, Wilhelm [AT/AT]; Dr.-Ignaz-Scarpatetti-Strasse 23, A-8052 Graz (AT).

#### Veröffentlicht:

ZA, ZW.

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING FATTY ACID ALKYL ESTERS
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing fatty acid alkyl esters by transesterification, especially catalytic transesterification, of a mixture of triglycerides and fatty acids. According to the inventive method, an ester phase containing fatty acid alkyl esters and a glycerol phase containing fatty acids is produced from a reaction mixture in which the transesterification is carried out. The two phases are separated from each other and the fatty acids from the glycerol phase are removed, thereby producing a fatty acid phase that contains fatty acids which are esterified with an alcohol. The inventive method is further characterized in that the fatty acid phase is mixed with an additional mixture of triglycerides and fatty acids and the fatty acids contained in the mixture so obtained are esterified with an alcohol, thereby obtaining an esterification mixture that contains triglycerides and fatty acid alkyl esters. Said esterification mixture is then transesterified with alcohol to give further fatty acid alkyl esters.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, eines Gemisches von Triglyceriden und Fettsäuren, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in welchem die Umesterung durchgeführt wird, eine Fettsäurealkylester enthaltende Esterphase und eine Fettsäuren enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, und die Fettsäuren aus der Glycerinphase abgetrennt werden, wobei eine Fettsäuren enthaltende Fettsäurephase gebildet wird, welche Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, welches Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß die Fettsäurephase mit einem weiteren Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren vermischt und die in der erhaltenen Mischung enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, wobei ein Veresterungsgemisch erhalten wird, welches Triglyceride und Fettsäurealkylester enthält, welches Veresterungsgemisch zur Bildung von weiteren Fettsäurealkylestern mit Alkohol umgeestert wird.



O 02/28811

WO 02/28811 PCT/AT01/00320

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FETTSÄUREALKYLESTERN

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, eines Gemisches von Triglyceriden und Fettsäuren, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in welchem die Umesterung durchgeführt wird, eine Fettsäurealkylester enthaltende Esterphase und eine Fettsäuren enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, und die Fettsäuren aus der Clycerinphase abgetrennt werden, wobei eine Fettsäuren enthaltende Fettsäurephase gebildet wird, welche Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden.

Unter Triglyceriden werden für die Zwecke der vorliegenden Beschreibung und Patentansprüche Ester von höheren, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit Glycerin verstanden. Derartige Ester sind z.B. Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs und auch Altspeiseöle und Abfallfette. Viele Fette natürlichen Ursprungs enthalten aber auch noch freie Fettsäuren in einem mehr oder minder großen Ausmaß. Diese Fette sind somit ein Gemisch aus Triglyceriden und freien Fettsäuren, wobei der Hauptbestandteil dieses Gemisches in der Regel die Triglyceride sind.

Unter Umesterung ist die Alkoholyse von Triglyceriden zu verstehen, also die Umsetzung mit Alkoholen, insbesondere Methanol und Ethanol, wobei über die Zwischenprodukte Diund Monoglyceride die Monoester der Fettsäuren sowie Glycerin entstehen.

Fettsäureester, insbesondere die Methylester, sind wichtige Zwischenprodukte in der Oleochemie. Allein in Europa werden jährlich 200.000 Tonnen Pflanzenölmethylester als Rohstoffe vor allem für Tenside hergestellt. Daneben gewinnt der Fettsäuremethylester als Dieselersatzkraftstoff immer mehr an Bedeutung.

Als Katalysatoren für die Umesterung können basische Katalysatoren (Alkalihydroxide, -alkoholate, -oxide, -carbonate, Anionenaustaucher), saure Katalysatoren (Mineralsäuren, p-Toluolsulfonsäure, Bortrifluorid, Kationenaustauscher) und Enzyme (Lipasen) verwendet werden. Bevorzugt werden heute im Reaktionsgemisch lösliche Katalysatoren verwendet. Diese bilden ein homogenes Gemisch und gewährleisten schnelle Umsatzraten und milde Reaktionsbedingungen. Die am häufigsten verwendeten homogenen Katalysatoren sind Natrium- und Kaliumhydroxid sowie Natriummethylat, welche in Alkohol gelöst dem Pflanzenöl zugemischt werden. Ein derartiges Verfahren ist aus der AT-B 386 222 bekannt. Die saure Katalyse erfordert höhere Reaktionstemperaturen und -drücke und eine

aufwendigere Reaktionsführung. Eine saure Umesterung ist aus der FR-A - 85 02340 bekannt.

Die Umesterung mit basischer Katalyse wird ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt. Die Reaktion beginnt mit einem Zweiphasensystem aus Triglycerid und Alkohol, mit zunehmendem Reaktionsfortschritt und Bildung von Ester entsteht aber eine homogene Phase, welche durch Bildung und Ausscheidung von Glycerin wiederum zweiphasig wird.

Bei der Alkoholyse von Triglyceriden zur Herstellung von Estern der Fettsäuren mit einwertigen Alkoholen fällt als Nebenprodukt eine glycerinreiche Phase an. Diese Phase enthält ferner Fettsäuren, Fettsäuresalze und Fettsäureester. Um diese Fettsäureverbindungen aus der Glycerinphase abzutrennen, wird sie in der Regel mit Säuren behandelt. Durch diese Behandlung werden die Fettsäuren aus den Fettsäuresalzen freigesetzt. Die Fettsäuren sowie die Fettsäureester selbst sind nicht mit Glycerin mischbar und setzen sich daher als eigene Phase von der Glycerinphase ab. Diese Phase wird als Fettsäurephase bezeichnet.

Ein Verfahren der eingangs erwähnten Art ist der EP-A - 0 708 813 zu entnehmen. Dieses vorbekannte Verfahren verwertet die Fettsäurephase, indem die in dieser Phase enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert und die erhaltenen Fettsäurealkylester einem anderen Reaktionsgemisch, in welchem eine Umesterung gerade vorgenommen wird, zugegeben werden.

Wie bereits erwähnt, enthalten Fette natürlichen Ursprungs auch freie Fettsäuren in einem unterschiedlichen Ausmaß. Je höher dieser Anteil an freien Fettsäuren ist, desto weniger Triglycerid steht als Rohstoff für die Umesterung zur Verfügung. Umgekehrt kann die Ausbeute an Fettsäurealkylester erhöht werden, wenn die freien Fettsäuren in einem getrennten Schritt verestert werden, wie dies in der oben genannten EP-A - 0 708 813 der Fall ist.

Aus Oleagineux, Vol. 40, Nr. 3, Seiten 148-151 (1985) ist bekannt, die in der Fettsäurephase enthaltenen freien Fettsäuren mit ethanolhältiger Miscella unter Verwendung von Schwefelsäure als Katalysator zum Ethylester zu verestern, die Schwefelsäure mit CaO zu neutralisieren, das gebildete Kalciumsulfat abzufiltrieren, den erhaltenen Ester mit Umesterungskatalysator zu vermischen und mit dieser Mischung eine ölreiche Miscella umzuestern. Miscella wird bei der Extraktion des öl- bzw. fetthaltigen Rohstoffs erhalten und ist somit eine Mischung aus Extraktionsmittel und umzuesterndem Triglycerid. Dieses

Verfahren ist sehr aufwendig und eignet sich nicht gut, ölhaltige Rohstoffe, welche freie Fettsäuren enthalten, umzuestern.

Die vorliegende Erfindung setzt hier an und stellt sich zur Aufgabe, ein Verfahren der eingangs beschriebenen Art zur Verfügung zu stellen, gemäß welchem die Fettsäurephase unbehandelt, d.h. ohne Reinigung und Entfernung von Schwefelsäure, weiterverarbeitet werden kann und bei welchem auch Rohstoffe mit einem höheren Gehalt an freien Fettsäuren umgeestert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fettsäurephase mit einem weiteren Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren vermischt und die in der erhaltenen Mischung enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, wobei ein Veresterungsgemisch erhalten wird, welches Triglyceride und Fettsäurealkylester enthält, welches Veresterungsgemisch zur Bildung von weiteren Fettsäurealkylestern mit Alkohol umgeestert wird.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden somit die im umzuesternden Fett bzw. Öl (d.h. Gemisch aus Triglyceriden und Fettsäuren) enthaltenen Fettsäuren vor der eigentlichen Umesterung mit einem Alkohol verestert, wobei diese Veresterung in Gegenwart der Fettsäurephase einer vorhergegangenen Umesterung durchgeführt wird, sodaß sowohl die im umzuesternden Fett enthaltenen Fettsäuren als auch die in der zugegebenen Fettsäurephase enthaltenen Fettsäuren verestert werden.

Die Fettsäurephase aus der vorhergegangenen Umesterung braucht nicht gereinigt zu werden und kann als solche, d.h. samt überschüssigem Methanol, dem Fett zugegeben werden.

Enthält das Fett einen sehr hohen Anteil an freien Fettsäuren, kann das nach der ersten Veresterung erhaltene Veresterungsgemisch vor der Umesterung noch mindestens ein weiteres Mal mit Alkohol verestert werden. Auf diese Weise läßt sich der Gehalt an freien Fettsäuren schrittweise herabsetzen, sodaß eine Ausbeute an Fettsäurealkylestern von 100 % möglich wird.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist daher dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Fettsäurephase vermischte Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren einen Fettsäuregehalt von mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-%. aufweist.

Die Veresterung wird bevorzugt unter saurer Katalyse durchgeführt, und die Umesterung wird bevorzugt unter alkalischer Katalyse durchgeführt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden als Alkohol zur Umesterung und zur Veresterung insbesondere Methanol oder Ethanol eingesetzt.

Eine beispielhafte Ausführungsform der Erfindung wird mit dem nachfolgenden Beispiel noch näher beschrieben.

#### Beispiel

#### 1. Veresterung

Zunächst wurden 1.000 g gebrauchtes Speiseöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 7,15 % zur Veresterung mit 100 g Methanol und 7,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 %) versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz wurde in einen Scheidetrichter übergeführt und in eine wässrige Phase (51,6 g) und in eine Ölphase (1045,0 g) aufgetrennt.

#### 2. Umesterung

Die Ölphase wurde einer zweistufigen alkalischen Umesterung gemäß dem in der AT-B 386.222 beschriebenen Verfahren unterzogen. Dabei wurde die Ölphase mit insgesamt 192,2 g Methanol und 12,19 g KOH vermischt und die entstandene Glycerinphase nach jeder Stufe abgetrennt. Die entstandene Esterphase (917,8 g) wurde in einem Rotavapor entmethanolisiert (40,8 g), sodaß 877,0 g Fettsäuremethylester erhalten wurden.

#### 3. Bildung der Fettsäurephase

Die beiden aus der Umesterung gewonnenen Glycerinphasen (328,1 g) wurden durch Zugabe von 12,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf einen pH-Wert von ca. 3 gebracht. Durch diese Ansäuerung entstanden aus den in der Glycerinphase vorhandenen Kaliseifen freie Fettsäuren und Kaliumsalz, das als feste Phase vorlag. Das entstandene Gemisch wurde filtriert und das Filtrat in einen Scheidetrichter übergeführt. Nach der Phasentrennung lagen folgende Mengen vor: Fettsäurephase 103,5 g, Glycerinphase 200,2 g, Filterrückstand 32,8 g.

#### 4. Veresterung

Die so gewonnene Fettsäurephase (103,5 g) wurde mit 896,5 g gebrauchtem Speiseöl mit einem Gehalt an freien Fettsäuren von 7,15 % vermischt und zur Veresterung mit 100 g Methanol und 7,0 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98 %) 2 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Der Ansatz

wurde in einen Schütteltrichter überführt und in eine wässrige Phase (59,2 g) und in eine Ölphase (1.047,8 g) aufgetrennt. Der Gehalt an freien Fettsäuren im Öl betrug 0,98 %.

## 5. Umesterung

Die Ölphase wurde wiederum einer zweistufigen alkalischen Umesterung gemäß AT-B - 386.222 unterzogen. Dabei wurde die Ölphase mit insgesamt 190,8 g Methanol und 12,11 g KOH vermischt und die entstandene Glycerinphase nach jeder Stufe abgetrennt. Die entstandene Esterphase (1.016,4 g) wurde in einem Rotavapor entmethanolisiert (56,3 g), wobei als reine Esterphase 907,1 g verblieben.

### 6. Bildung der Festtsäurephase

Die Glycerinphasen aus der Umesterung (282,1 g) wurden zusammengeführt und durch Zugabe von 10,1 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf einen pH-Wert von ca. 3 gebracht. Das entstandene Gemisch wurde filtriert und das Filtrat in einem Scheidetrichter übergeführt. Nach der Phasentrennung lagen folgende Mengen vor: Fettsäurephase 97,2 g, Glycerinphase 161,2 g, Filterrückstand 33,8 g.

Die erhaltene Fettsäurephase kann neuerlich mit gebrauchtem Speiseöl vermischt und zur weiteren Herstellung von Methylester verwendet werden.

#### PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern durch Umesterung, insbesondere katalytische Umesterung, eines Gemisches von Triglyceriden und Fettsäuren, wobei aus einem Reaktionsgemisch, in welchem die Umesterung durchgeführt wird, eine Fettsäurealkylester enthaltende Esterphase und eine Fettsäuren enthaltende Glycerinphase gebildet werden, die voneinander getrennt werden, und die Fettsäuren aus der Glycerinphase abgetrennt werden, wobei eine Fettsäuren enthaltende Fettsäurephase gebildet wird, welche Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Fettsäurephase mit einem weiteren Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren vermischt und die in der erhaltenen Mischung enthaltenen Fettsäuren mit einem Alkohol verestert werden, wobei ein Veresterungsgemisch erhalten wird, welches Triglyceride und Fettsäurealkylester enthält, welches Veresterungsgemisch zur Bildung von weiteren Fettsäurealkylestern mit Alkohol umgeestert wird.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Veresterungsgemisch vor der Umesterung ein weiteres Mal mit Alkohol verestert wird.
- 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Fettsäurephase vermischte Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren einen Fettsäuregehalt von mindestens 5 Gew.-% aufweist.
- 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mit der Fettsäurephase vermischte Gemisch von Triglyceriden und Fettsäuren einen Fettsäuregehalt von mindestens 10 Gew.-% aufweist.
- 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Veresterung unter saurer Katalyse durchgeführt wird.

- 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Umesterung unter alkalischer Katalyse durchgeführt wird.
- 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol zur Umesterung und zur Veresterung Methanol oder Ethanol eingesetzt wird.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

into onal Application No
. AT 01/00320

			01, 00020		
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C07C69/9 C07C67/03 C07C69/24 C07C69/9	52 C11C3/04 .	C11C3/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS	SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C C11C					
	ion searched other than minimum documentation to the extent that s				
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search t	erms used)		
EPO-In	ternal				
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.		
Х	LAGO R C A ET AL: "EXTRACTION AND TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE ETHANOL" OLEAGINEUX, PARIS, FR, vol. 40, no. 3, 1985, pages 147-1 XP002025504 ISSN: 0030-2082 cited in the application figure 1; table II	1-7			
Α	US 5 424 466 A (STERN ROBERT ET 13 June 1995 (1995-06-13) the whole document	AL) -/			
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members	are listed in annex.		
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>"E" earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>"P" document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>"S" document member of the same patent family</li> </ul>					
Date of the actual completion of the international search  Date of malling of the international search report					
	23 January 2002 04/02/2002				
Name and n	Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016  Authorized officer  Kardinal, S				

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

anal Application No JT/AT 01/00320

C.(Continu	C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.				
A	EP 0 708 813 A (MITTELBACH MARTIN ; VOGEL & NOOT INDUSTRIEANLAGEN (AT); KONCAR MICH) 1 May 1996 (1996-05-01) cited in the application the whole document	1				
		·				
·						
	·					
	•					
	O (continualization of the NA)					

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

fr tion on patent family members

Int onal Application No

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5424466	A	13-06-1995	FR	2696185 A1	01-04-1994
			ΑT	156513 T	15-08-1997
			CA	2106905 A1	26-03-1994
			CZ	9301998 A3	13-07-1994
			DE	69312841 D1	11-09-1997
			DE	69312841 T2	27-11-1997
			EP	0591019 A1	06-04-1994
			PL	300488 A1	18-04-1994
EP 0708813	——— А	01-05-1996	AT	399336 B	25-04-1995
			AU	7221494 A	13-02-1995
			BR	9407194 A	17-09-1996
			DE	59401356 D1	30-01-1997
			EΡ	0708813 A1	01-05-1996
			FΙ	955957 A	12-12-1995
			HU	73734 A2	30-09-1996
			JP	9500155 T	07-01-1997
•			PL	312565 A1	29-04-1996
			SI	708813 T1	31-10-1997
			SK	157695 A3	09-07-1997
			US	5849939 A	15-12-1998
			ΑT	139993 A	15-09-1994
			WO	9502661 A2	26-01-1995
			ΑT	146519 T	15-01-1997
			CA	2164931 A1	26-01-1995
			CZ	9503300 A3	17-04-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ionales Aktenzeichen PCT/AT 01/00320

A. KLASSII	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C07C67/03 C07C69/24 C07C69/5	52 C11C3/O4 . C	1103/10			
	•					
	Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK					
	RCHIERTE GEBIETE					
Remerchier IFK 7	ler Mindestprüfstoff (Klassifikalionssystem und Klassifikalionssymbol C07C C11C	ole )	·			
Recherchier	Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfsloff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen					
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank und evtl. verwei	ndete Suchbegriffe)			
EPO-In	ternal					
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
X	LAGO R C A ET AL: "EXTRACTION AN TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE		1-7			
	ETHANOL" OLEAGINEUX, PARIS, FR,					
	Bd. 40, Nr. 3, 1985, Seiten 147-1 XP002025504	151,				
	ISSN: 0030-2082 in der Anmeldung erwähnt					
	Abbildung 1; Tabelle II					
Α	US 5 424 466 A (STERN ROBERT ET 13. Juni 1995 (1995-06-13)	AL)	1			
	das ganze Dokument					
į	-	-/				
entne	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ihmen	X Siehe Anhang Patentfamilie				
<ul> <li>Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der</li> </ul>						
*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen  Anmeldedatum verättentlicht werden ist						
*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf						
scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachteit werden vy Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachteit werden vy Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung ausgeführt)						
*O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach						
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist  ** Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist  Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  Absendedatum des internationalen Recherchenberichts						
23	3. Januar 2002	04/02/2002				
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter				
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Vandinal C				
	Fax: (+31-70) 340-3016	Kardinal, S				

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

onales Aktenzeichen

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kalegorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.			
A	EP 0 708 813 A (MITTELBACH MARTIN ; VOGEL & NOOT INDUSTRIEANLAGEN (AT); KONCAR MICH)  1. Mai 1996 (1996-05-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument				

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlicht

lie zur selben Patentfamilie gehören

nales Aktenzeichen
PCI/AT 01/00320

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumer	nt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5424466	Α	13-06-1995	FR AT CA CZ DE DE EP PL	2696185 A1 156513 T 2106905 A1 9301998 A3 69312841 D1 69312841 T2 0591019 A1 300488 A1	01-04-1994 15-08-1997 26-03-1994 13-07-1994 11-09-1997 27-11-1997 06-04-1994 18-04-1994
EP 0708813	A	01-05-1996	AT AU BR DE FI HU JP SK AT CA CZ	399336 B 7221494 A 9407194 A 59401356 D1 0708813 A1 955957 A 73734 A2 9500155 T 312565 A1 708813 T1 157695 A3 5849939 A 139993 A 9502661 A2 146519 T 2164931 A1 9503300 A3	25-04-1995 13-02-1995 17-09-1996 30-01-1997 01-05-1996 12-12-1995 30-09-1996 07-01-1997 29-04-1996 31-10-1997 09-07-1997 15-12-1998 15-09-1994 26-01-1995 15-01-1995 17-04-1996

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentiamilie)(Juli 1992)